

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ ХРОМШПИНЕЛЕЙ: ВЛИЯНИЕ ВАРИАЦИЙ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ

Щапова Ю.В.^{1,2}, Замятин Д.А.^{1,2}, Вотяков С.Л.^{1,2}, Пушкарев Е.В.¹

¹Институт геологии и геохимии имени акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург,
shchapova@igg.uran.ru

²Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Соединения со структурой шпинели $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ (пространственная группа Fd-3m) активно изучаются как в физико-химическом материаловедении, так и в минералогии и других разделах наук о Земле. Природные шпинели, соответствующие преимущественно твердым растворам состава $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$, – важный петрологический индикатор условий образования и преобразования ультрамафитов [Чашухин, Вотяков, Щапова, 2007] и других типов пород; синтетические шпинели – перспективный функциональный материал с контролируемыми электрическими, оптическими, тепловыми и каталитическими свойствами. В основе широкого практического использования синтетических шпинелей – их высокая механическая и химическая стойкость, широко развитый изоморфизм, существенная зависимость их физико-химических свойств от состава и распределения катионов по тетра- и октапозициям структуры с образованием как нормальной шпинели $^{IV}(A^{2+})^{VI}(B^{3+})_2O_4$, так и обращенной $^{IV}(B^{3+})^{VI}(A^{2+}B^{3+}_2)O_4$ или смешанной $^{IV}(A^{2+}_{1-x}, B^{3+}_x)^{VI}(B^{3+}_{2-x}, A^{2+}_x)O_4$ (x – степень обращения). В последние годы особенности состава, структуры и степени обращения синтетических и природных шпинелей активно исследуются с высоким (на уровне единиц мкм) пространственным разрешением методом рамановской спектроскопии [Lenaz, Lughi, 2013; D'Ippolito et al., 2015; Lenaz, Lughi, 2017; Kharbush, 2017]; при этом природные хромшпинели, особенно микронеоднородные, менее изучены, чем синтетические аналоги (ограничены лишь отдельными составами); результаты исследований рамановского рассеяния не всегда получают для них однозначную интерпретацию.

Цель работы – исследование с пространственным разрешением до 1 мкм спектров рамановского рассеяния высоко-, средне- и низкохромистых природных шпинелей; анализ влияния вариаций состава и структуры, в том числе в пределах отдельных зерен; оценка степени однородности зерен хромшпинели как образца сравнения для использования в микрозондовом анализе.

Образцы: низкохромистые (высокоалюминиевые) шпинели из хромитовых сегрегаций в дунитах Йоко-Довыренского массива, Северное Прибайкалье

(проба Пе327а, 30 зерен); средне-хромистые («умеренно-алюминиевые») шпинели из рудных хромитов Алапаевского массива, Средний Урал (Пе1860, 14 зерен) и высокохромистые шпинели из рудных хромитов Курмановского месторождения, Алапаевский массив (Пе1855-1, 27 зерен).

Оборудование: рамановский спектрометр LabRam HR 800 Evolution; возбуждение лазерным излучением с длиной волны 514 нм; объектив 100х; конфокальное отверстие 200 мкм; пространственное разрешение по поверхности образца порядка 1 мкм; решетка

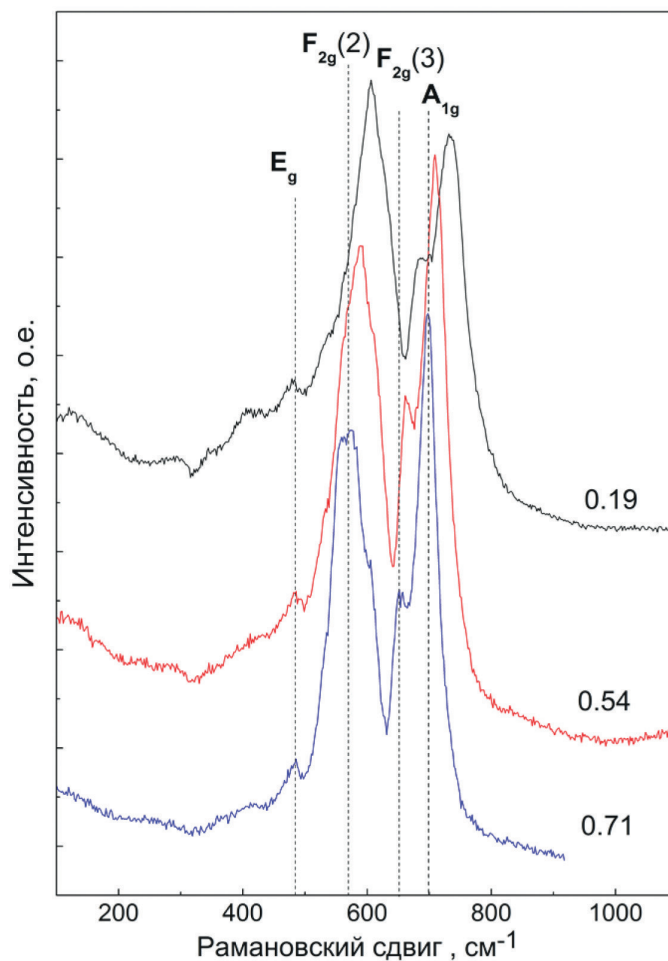


Рис. 1. Типичные спектры рамановского рассеяния в природных хромшпинелях Пе327а, Пе1860 и Пе1855-1 (черный, красный и синий спектры, соответственно). Числа – значение хромистости Cr^{3+} в точках регистрации спектра. Пунктир – положение колебательных мод E_g , $F_{2g}(2)$, $F_{2g}(3)$ и A_{1g} в высокохромистой пробе Пе1855-1

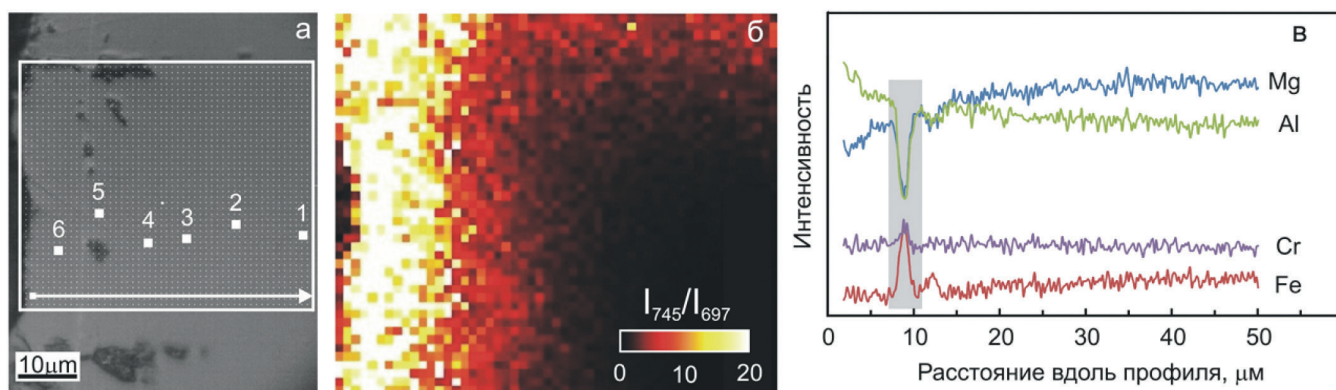


Рис. 2. Оптическое изображение участка хромшпинели Pe1855-1 вблизи края зерна 33 с областью картирования (прямоугольник), точками регистрации рамановских спектров и линией измерения содержания Mg, Al, Cr и F на микрозонде (стрелка) (а); карта распределения значения отношения I_{745}/I_{697} интенсивностей рамановских линий 745 и 697 cm^{-1} в приграничной области зерна (б); вариации интенсивностей K_a -линий Mg, Al, Cr и Fe вдоль линии профиля (серое поле - минеральное включение) (в)

600 штр/мм; картирование по параметрам спектров с шагом 1 мкм. Химический состав в точках измерения рамановских спектров – по данным микрозонда Cameca SX100 (пространственное разрешение порядка 1-2 мкм); для отдельных зерен - профилирование по интенсивности характеристических линий Mg, Fe, Cr и Al.

Результаты. Спектры рамановского рассеяния всех исследованных хромшпинелей качественно подобны (рис. 1): наблюдаются три основные линии в области 560-735 cm^{-1} , обусловленные колебаниями типа F_{2g} и A_{1g} (последнее интерпретируется как симметричные растяжения октаэдров [D'Ippolito et al., 2015]), а также линия 484 cm^{-1} (колебания E_g). Установлено, что положение центра линий F_{2g} (2), F_{2g} (3) и A_{1g} закономерно сдвигается в область низких энергий с ростом хромистости $\text{Cr}^\# = \text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr}+\text{Fe}^{3+})$ (рис.1), что интерпретируется, следуя работе [Malézieux et al., 1983], как связанное, в первую очередь, с различиями масс атомов Cr и Al. Наряду с основными линиями в спектрах проб устойчиво проявляются дополнительные максимумы 605-607 и 732-735 cm^{-1} (Pe327a), 567 и 698 cm^{-1} (Pe1855-1), 559 и 710 cm^{-1} (Pe1860); они явно фиксируются после разложения сложных суперпозиционных спектров на компоненты. Кроме отмеченных, на спектрах наблюдается также ряд максимумов в области частот ниже 484 cm^{-1} . Появление дополнительных колебательных мод наряду с пятью основными ($A_{1g} + E_g + 3 F_{2g}$), активными в рамановских спектрах кубической шпинели, может быть обусловлено целым рядом причин. Во-первых, широко развитым изоморфизмом в природных шпинелях, который приводит к вариациям масс атомов и типов координационных полиэдров; во-вторых, вариациями межатомных расстояний и силовых констант взаимодействия катион-кислород, то есть

вариациями характеристик химической связи (последнее подтверждается результатами моделирования электронного строения хромшпинелей различного состава [Чашухин, Вотяков, Щапова, 2007]); в-третьих, искажениями структурных позиций с изменением их симметрии. Очевидно, что подобные вариации являются следствием изменений как химического

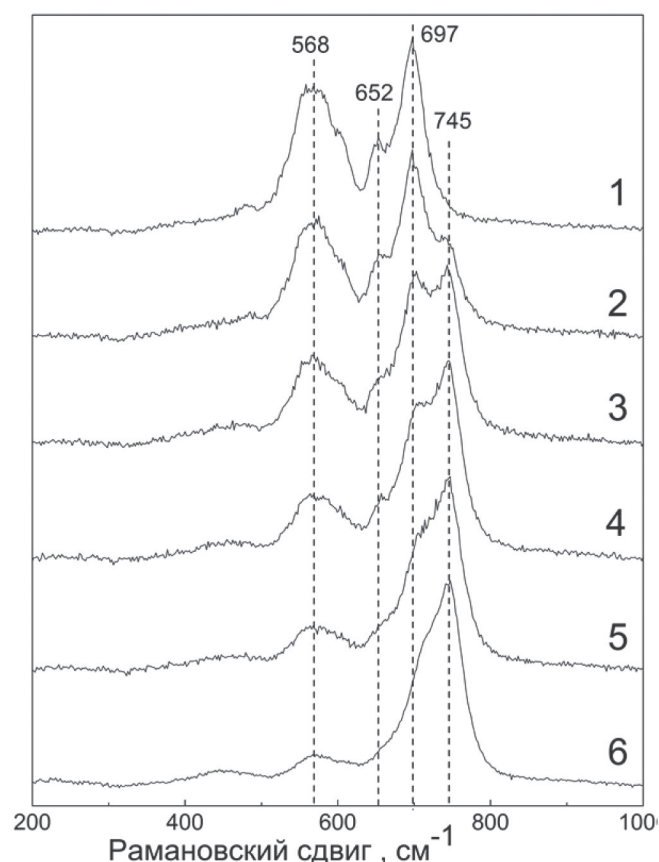


Рис. 3. Типичные спектры рамановского рассеяния в хромшпинели Pe1855-1 (зерно 33), полученные для различных точек, удаленных от края зерна на 50, 42, 27, 20, 10 и 4 мкм (1-6, соответственно). Нормировка - на максимальную интенсивность

состава, так и степени обращения структуры (степени порядка-беспорядка), последние могут значительно изменяться при изменении температуры и фугитивности кислорода [Чашухин, Вотяков, Щапова, 2007].

Зерна изученных хромитов неоднородны: согласно данным микрозонда, химический состав в пределах зерен существенно варьирует, в частности, для зерен низкохромистой шпинели Пе327а установлены вариации содержания Al (Cr) на $n \approx 0.1$ ат./ф.е. Эти вариации сопровождаются сдвигом максимума линии основной моды A_{lg} : изменение содержания Al и Cr от 1.39 и 0.45 до 1.50 и 0.33 ат./ф.е. (замещения $Al \rightarrow Cr$ в пределах 0.1 ат./ф.е. в пробе Пе327а, зерно 5) приводит к смещению моды A_{lg} от 729 до 741 cm^{-1} . Таким образом, для низкохромистой шпинели Пе327а фиксируется высокая чувствительность положения моды A_{lg} к замещениям в октаэдрах $Al \rightarrow Cr$, что согласуется с [Malézieux et al., 1983; Lenaz, Lughi, 2017]. Для использования зерен данной шпинели в качестве образцов сравнения в микрозондовом анализе требуется тщательный выбор относительно однородных фрагментов; в некоторых случаях это может быть реализовано по данным рамановского картирования зерна.

В высоко- и средне-хромистых шпинелях (пробы Пе1855-1, Пе1860) вариации рамановских спектров напрямую не коррелируют с замещениями $^{VI}Al \rightarrow ^{VI}Cr$. Отмечено, что вблизи границ зерен или трещин (рис. 2а) в спектрах фиксируется дополнительный пик в области 740-750 cm^{-1} , причем его относительная интенсивность увеличивается в направлении от центра к границе зерна (рис. 3). Данные рамановского картирования свидетельствуют о непрерывном (в масштабе порядка 50 мкм, рис. 2,б) характере изменения параметров спектров; в приграничном слое размером около 10 мкм дополнительный пик в области 740-750 cm^{-1} является доминирующим. Отмечено, что, по данным микрозонда, значимых вариаций содержания как Mg (Fe), так и Al (Cr) не фиксируется (рис. 2,в), хотя вблизи поверхности несколько изменяется соотно-

шение Mg/Al и, согласно данным стехиометрического расчета, фиксируется незначительное уменьшение доли Fe^{2+} с увеличением доли Fe^{3+} . Предположено, что вариации спектра рамановского рассеяния по зерну в высоко- и средне-хромистых шпинелях обусловлены эффектами обращения и (или) искажениями октаэдрических позиций трехвалентных катионов.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке госбюджетной темы № 0393-2016-0025 и проекта Президиума УрО РАН №18-5-5-54.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Монография. Екатеринбург. 2007. 310 с.
2. D'Ippolito V., Andreozzi G. B., Bersani D., Lotticib P.P. Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels // J. Raman Spectrosc. 2015, 46, 1255–1264.
3. Kharbish S. Raman spectroscopic features of Al- Fe^{3+} -poor magnesiochromite and Fe^{2+} - Fe^{3+} -rich ferrian chromite solid solutions // Min. Petrol. Online First. 2017.
4. Lenaz D., Lughi V. Raman study of $MgCr_2O_4$ – $Fe^{2+}Cr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$ – $MgFe_2^{3+}O_4$ synthetic series: the effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} on Raman shifts // Phys. Chem. Min. 2013, 40, 491–498.
5. Lenaz D., Lughi V. Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels // Amer. Miner. 2017, 102, 327–332.
6. Malézieux, J.M., Barbillat, J., Cervelle, B., Coutures, J.P., Couzi, M., and Piriou, B. Study of synthetic spinels of the $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$ series and of natural chromites by Raman-laser microprobe. TSPM, Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen // 1983, 32, 171–85.